



Bescheinigung

Die Bayerische Motoren Werke Aktiengesellschaft in München/
Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren und Vorrichtung zur Erhöhung der Langzeit-
haltbarkeit von Bauteilen einer Abgasanlage, insbe-
sondere Abgas-Katalysatoren"

am 19. September 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf die Bayerische Motoren Werke Aktienge-
sellschaft in München/Deutschland und die Firma Engelhard Corp.
in Iselin, N.J./V.St.A. umgeschrieben worden.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe
der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbo-
le B 01 D, F 01 N und B 01 J der Internationalen Patentklassi-
fikation erhalten.

München, den 24. September 1998

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Hoiß

Aktenzeichen: 197 41 315.3

Verfahren und Vorrichtung zur Erhöhung
der Langzeithaltbarkeit von Bauteilen einer Abgasanlage,
insbesondere Abgas-Katalysatoren

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erhöhung der Langzeithaltbarkeit von Bauteilen einer Abgasanlage, insbesondere Katalysatoren zur Reinigung der Abgase von Verbrennungsmotoren.

Zur Reinigung der Abgase eines Kraftfahrzeuges von Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoff (HC) und Stickoxiden (NO_x) werden heute üblicherweise geregelte 3-Wege-Katalysatoren eingesetzt, bei denen mit einer Lambda-Sonde und einem Regler die Gemischbildung des Einspritzsystems so eingestellt wird, dass die Zusammensetzung des Abgases die optimale, simultane Konvertierung von CO, HC und NO_x am günstigsten Betriebspunkt des Katalysators ermöglicht. Ein solcher Katalysator weist beispielsweise einen Träger aus Keramik oder Metall mit einer Aluminiumoxid-Beschichtung auf, die mit einem Edelmetall, wie Platin, imprägniert ist.

Der Kraftstoffverbrauch von Ottomotoren kann abgesenkt werden, wenn diese mit magerem Gemisch (Luftüberschuß) betrieben werden können. 3-Wege-Katalysatoren sind dann allerdings nicht mehr zur Abgasreinigung geeignet. Für magerbetriebene Otto-Motoren sind deshalb spezielle NO_x-Katalysatoren entwickelt worden, u.a. die sogenannten NO_x-Speicher-Katalysatoren, die auf einem Träger aus Keramik oder Metall eine Aluminiumoxid-Beschichtung aufweisen, die einerseits Metalle, wie Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerdmetalle, die NO_x adsorbieren, und andererseits Edelmetalle,

wie Platin, enthält. Bei magerem, d.h. sauerstoffreichem Abgas wird NO_x z.B. durch das Erdalkalimetall adsorbiert, während CO und HC z.B. durch das Platin zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden. Durch intermittierenden kurzfristigen fetten Betrieb wird das am Katalysator adsorbierte NO_x durch die reduzierenden Gase, wie HC, in dem fetten, also sauerstoffarmen Abgas zu Stickstoff reduziert und der Katalysator damit regeneriert (vgl. US-Patent 5 575 983, EP 0 657 204 A1).

Es ist bekannt, dass Schwefeloxide, die durch den im Kraftstoff enthaltenen Schwefel gebildet werden, zu einer Deaktivierung des NO_x -Speicher-Katalysators führen. Diese sogenannte Sulfatisierung des Katalysators lässt sich durch Beaufschlagung des Katalysators mit heißem, fettem Abgas unter Bildung von Schwefelwasserstoff rückgängig machen (vgl. US-Patent 5 575 983; DE 29 07 106 C2). Die fetten Betriebszustände sind allerdings mit einem erhöhten Kraftstoffverbrauch verbunden. Wenn sie während des normalen Betriebs nicht angefahren werden, müssen sie zudem beispielsweise durch Zündwinkel- und Lambda-Eingriffe generiert werden.

Trotz solcher Massnahmen lässt die Langzeithaltbarkeit der Abgas-Katalysatoren für Kraftfahrzeuge, insbesondere von NO_x -(Speicher-)Katalysatoren für magerbetriebene Ottomotoren, aber immer noch zu wünschen übrig.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Langzeithaltbarkeit von Bauteilen einer Abgasanlage, insbesondere Abgas-Katalysatoren, insbesondere für NO_x -(Speicher-)Katalysatoren für Kraftfahrzeuge wesentlich zu erhöhen.

Dies wird erfindungsgemäss mit dem im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren erreicht. In den Ansprüchen 2 bis 5 sind vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemässen Verfahrens wiedergegeben. Im Anspruch 6 ist eine bevorzugte

Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens angegeben.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass im Abgas enthaltene Spuren von Phosphorverbindungen mit der Zeit zu einer beträchtlichen Deaktivierung, insbesondere des NO_x-Speicher-Katalysators führen. Diese Phosphorverbindungen dürften vor allem vom Motoröl herrühren, das im allgemeinen Phosphorverbindungen zur Verbesserung der Verschleissseigenschaften enthält. Auch können mitunter bestimmte Kraftstoffqualitäten geringe Mengen an Phosphorverbindungen enthalten.

Die irreversible Deaktivierung der Abgas-Katalysatoren von Verbrennungsmotoren konnte durch folgenden Versuch nachgewiesen werden:

Ein Otto-Motor mit einem (sehr hohen) Ölverbrauch von 0,5 Liter/8 Stunden wurde 40 Stunden (5 x 8 Stunden) im Magerbetrieb mit intermittierendem Fettbetrieb gefahren, und zwar abwechselnd 1 min Mager (λ ca. 1,3) und 1 bis 2 sec fett (λ ca. 0,8). Die Abgase des Motors wurden einem herkömmlichen NO_x-Speicher-Katalysator zugeführt.

Der Gehalt an CO, HC und NO_x des aus dem Katalysator austretenden Abgases wurde laufend gemessen. Die erste Messung wurde ca. 2 Stunden nach Inbetriebnahme des Motors bzw. Katalysators durchgeführt. Es zeigte sich, dass die NO_x-Konvertierungsrate nach 40 Stunden nur noch 40 % der Konvertierungsrate betrug, die 2 Stunden nach Inbetriebnahme des Motors gemessen wurde. Eine Sulfatisierung konnte ausgeschlossen werden. Chemische und physikalische Analysen des Katalysators ergaben im Einstromungsbereich eine deutliche Anreicherung an Phosphor.

diese Phosphoranreicherung am Katalysator lässt sich verhindern und damit die Langzeithaltbarkeit des Katalysators wesentlich steigern, wenn das Abgas vor Eintritt in den Katalysator von flüchtigen Phosphorverbindungen befreit wird.

Dazu wird bevorzugt in den Abgasstrang zwischen dem Motor und dem Katalysator eine ortsfeste Einrichtung angeordnet, die in der Lage ist, Phosphor aus dem Abgas zu entfernen und ihn zu binden, so dass nur ein von Phosphor bzw. Phosphorverbindungen gereinigter Abgasstrom in den NOx-Speicher-Katalysator gelangt. Beispielsweise eignet sich hierzu ein Absorber, der ein Absorptionsmittel zur Absorption der flüchtigen Phosphorverbindungen unter den Betriebsbedingungen, also insbesondere der Temperatur der Abgase enthält, die zwischen dem Motor und dem Katalysator zwischen Umgebungstemperatur und etwa 1000°C betragen kann.

Der Phosphor liegt im Abgas in erster Linie als Phosphoroxid vor. Demgemäss sind insbesondere Metalle und Metallverbindungen geeignet, die unter den genannten Temperaturbedingungen mit Phosphoroxid Salze, also nicht flüchtige, feste Verbindungen bilden, und zwar Salze, die bis 600°C, vorzugsweise bis 1000°C und mehr stabil sind, sich also bei hohen Temperaturen nicht wieder unter Bildung flüchtiger Phosphorverbindungen zersetzen.

Dazu sind an sich fast alle Metalle in der Lage, insbesondere die Metalle der Gruppen 1A (z.B. Li, Na, K), 1B (z.B. Cu, Ag), 2A (z.B. Mg, Ca), 2B (z.B. Zn) oder 3A (z.B. Al, Y, einschließlich seltene Erdmetalle) des Periodensystems, die mit Phosphoroxid Metallphosphate bilden; ferner Metalle, die, wie Molybdän, mit Phosphor komplexe Phosphate bilden.

Aus Kostengründen und Umweltgründen werden jedoch insbesondere Erdalkalimetalle, und zwar vor allem Calcium einge-

setzt, beispielsweise in Form von Carbonaten, um die im Abgas enthaltenen flüchtigen Phosphorverbindungen in unlösliche, nicht flüchtige, feste Phosphate überzuführen, also z.B. in Calciumphosphat.

Die Erfindung eignet sich nicht nur für NOx-Speicher-Katalysatoren, sondern auch für NOx-Katalysatoren, die nach anderen Prinzipien als die NOx-Speicher-Katalysatoren arbeiten.

Sie ist jedoch auch für andere Bauteile der Abgasanlagen anwendbar, also auch für Abgasanlagen mit geregelten 3-Wege-Katalysatoren geeignet, wenn im Abgasstrang vom Abgas beaufschlagte Komponenten, zum Beispiel Sensoren, vorhanden sind, die nicht phosphorverträglich sind.

Der erfindungsgemäße Absorber zur Absorption der flüchtigen Phosphorverbindungen im Abgas kann beispielsweise aus einem Träger aus einem Metall oder Keramik, wie Cordierit, bestehen, beispielsweise in Form eines Geflechts, einer Wabenstruktur, einer Spirale oder dgl., wobei der Träger mit einem solchen Metall oder einer solchen Metallverbindung beschichtet wird, die, wie vorstehend angegeben, in der Lage ist, die im Abgas enthaltenen flüchtigen Phosphorverbindungen chemisch zu binden. Der Absorber könnte auch direkt aus dem entsprechenden Metall bzw. der Metallverbindung bestehen.

Der Absorber kann dabei in einem separaten Gehäuse zwischen dem Motor und dem Katalysator angeordnet sein. Er kann jedoch auch unmittelbar am Gaseintrittsbereich des Katalysators im Katalysatorgehäuse vorgesehen sein.

Der Absorber kann so ausgeführt sein, dass seine Kapazität zur Absorption der flüchtigen Phosphorverbindungen im Abgas während der Lebensdauer eines Kraftfahrzeuges ausreicht.

Auch ist es denkbar, dem Motoröl und/oder dem Kraftstoff oder separat in den Abgasstrang ein solches Metall oder eine solche Metallverbindung zuzusetzen bzw. zuzudosieren, die zur Bildung von Salzen, also festen Phosphorverbindungen im Abgas führt, so daß dadurch aus den flüchtigen Phosphorverbindungen feine, inerte Feststoffpartikel gebildet werden, die die gesamte Abgasanlage passieren. Überraschenderweise wird dies aber mit den in heutigen Motorenölen bekannten Konzentrationen von Calcium bzw. Calciumverbindungen nicht hinreichend erreicht. Vermutlich ist nämlich bei Motoren, die mit mageren Kraftstoffgemischen arbeiten, die Affinität des Speicher-Katalysatormaterials zu Phosphor höher als die des Calciums bzw. der Calciumverbindung zum Phosphor.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Langzeithaltbarkeit von Bauteilen einer Abgasanlage, insbesondere Katalysatoren zur Reinigung der Abgase von Verbrennungsmotoren, dadurch gekennzeichnet, dass das Abgas vor Kontakt mit den Bauteilen bzw. vor Eintritt in den Katalysator von flüchtigen Phosphorverbindungen gereinigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die flüchtigen Phosphorverbindungen im Abgas durch Reaktionen mit Metallen oder Metallverbindungen entfernt werden, welche mit den flüchtigen Phosphorverbindungen feste Metallphosphorverbindungen bilden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Metall bzw. Metallverbindung Calcium bzw. eine Calciumverbindung verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall oder die Metallverbindung zur Umsetzung mit der flüchtigen Phosphorverbindung dem Abgas stromaufwärts des Katalysators zudosiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass dem Motoröl und/oder dem Kraftstoff des Verbrennungsmotors ein Metall oder eine Metallverbindung zugesetzt wird, das bzw. die zur Bildung einer festen Metallphosphor-Verbindung im Abgas führt.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Absor-

ber zur Absorption der flüchtigen Phosphorverbindungen
vor Eintritt des Abgases in den Katalysator.

BMW AG

Zusammenfassung

Zur Erhöhung der Langzeitstabilität des Abgas-Katalysators eines Verbrennungsmotors, wird das Abgas vor Eintritt in den Katalysator von flüchtigen Phosphorverbindungen gereinigt.